

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004年7月15日 (15.07.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/059048 A1

(51) 国際特許分類: C30B 29/04, 29/06, C23C 16/27  
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/016553  
(22) 国際出願日: 2003年12月24日 (24.12.2003)  
(25) 国際出願の言語: 日本語  
(26) 国際公開の言語: 日本語  
(30) 優先権データ:  
特願 2002-374788  
2002年12月25日 (25.12.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社荏原製作所 (EBARA CORPORATION) [JP/JP]; 〒144-8510 東京都大田区羽田旭町11番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

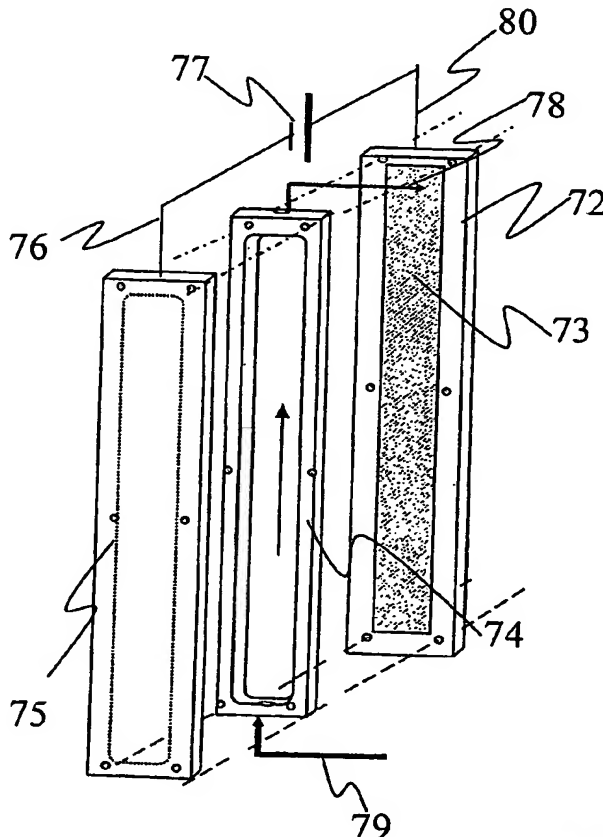
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 藤村 宏幸 (FUJIMURA, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒144-8510 東京都大田区羽田旭町11番1号 株式会社荏原製作所内 Tokyo (JP). 芹川 ロベルト 正浩 (SERIKAWA, Roberto Masahiro) [JP/JP]; 〒251-8502 神奈川県藤沢市本藤沢4丁目2番1号 株式会社荏原総合研究所内 Kanagawa (JP). 石川 直揮 (ISHIKAWA, Naoki) [JP/JP]; 〒379-0127 群馬県安中市磯辺3-13-37 信越化学株ヶ丘寮D-115 Gunma (JP). 三島 孝博 (MISHIMA, Takahiro) [JP/JP]; 〒651-2273 兵庫県神戸市西区梶台3-2-7 Hyogo (JP).

(74) 代理人: 大野 聖二, 外 (OHNO, Seiji et al.); 〒100-6036 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号 霞が関ビル 36階 大野総合法律事務所 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: DIAMOND FILM-FORMING SILICON AND ITS MANUFACTURING METHOD

(54) 発明の名称: ダイヤモンド成膜シリコンおよび電極



(57) Abstract: (Problem) To provide a diamond electrode applicable industrially and a diamond film-forming silicon used for the diamond electrode. (Solving Means) A diamond film-forming silicon is used. On at least a part of the silicon base having a thickness of 500  $\mu$ m or less, a film is formed of conductive diamond. Alternatively an electrode characterized by comprising a conductive support base and a diamond film-forming silicon is used. The diamond film-forming silicon has a flexibility, and hence it can be attached to a conductive support base, thereby easily producing a large-area electrode and a three-dimensionally shaped electrode.

(57) 要約: (課題) 工業的に利用可能なダイヤモンド電極およびこの電極に用いるダイヤモンド成膜シリコンを提供する。(解決手段) 厚さが500  $\mu$ m以下のシリコン基材の少なくとも一部を導電性ダイヤモンドで成膜したダイヤモンド成膜シリコンを用いる。また、導電性支持基材とダイヤモンド成膜シリコンとを備えたことを特徴とする電極を用いる。ダイヤモンド成膜シリコンは、可撓性があるため、導電性支持基材に貼り付けることができ、大面積の電極および3次元形状の電極を容易に得ることができる。



(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ

特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明細書

## ダイヤモンド成膜シリコンおよび電極

技術分野

- 5           本発明は、導電性ダイヤモンドで成膜されたシリコンおよびそのシリコンを用いた電極に関する。本発明の電極は、電解反応、電極反応、センサー等に用いることができる。

背景技術

- 10           ダイヤモンドは、宝石、装飾品に用いられる光輝的特性を有するとともに、地球上で知られている最も硬い物質の一つであり、耐磨耗性、耐薬品性、耐圧力性等の優れた物理化学的安定性を示す物質である。この物理化学的安定性を応用した身近なものとしては、ガラスのダイヤモンドカッター、ドリルの刃、グラインダーの刃等数多くの応用品がある。
- 15           またさらに、ダイヤモンドの炭素は、シリコンと同じ第IV族の元素である。このため、炭素がダイヤモンド構造（sp<sup>3</sup>結晶系）を形成すると、シリコンと同様に半導体特性を示し、原子間の結合力が強く、荷電子の束縛エネルギーに対応し、室温で約5.5 eVという大きなバンドギャップを持つようになる。そして、シリコンと同様に、硼素等の第III族の元素をドーパントとして用いることにより
- 20           p型の半導体となり、また、窒素、リン等の第V族の元素をドーパントとして用いることによりn型の半導体となるため、ダイヤモンド電子デバイスの応用研究が進められている（非特許文献1参照）。純粋なダイヤモンドは、優れた絶縁体であるが、このドーパントの量を調整することにより、絶縁体から金属並みの導電性まで、任意の導電性を示すものに変更可能な材料である。
- 25           近年、このダイヤモンドは、前記の物理化学特性や半導体特性以外に、特異的な電気化学特性をもつことが明らかにされ始めている。ダイヤモンドを電極として用いた場合、水溶液中では大きな絶対過電圧値でしか酸素と水素の双方の発生が起こらず、従って広い熱力学の窓を示すことが明らかにされている。熱力学的計算からは、水素発生過電圧は水素標準参照電極（SHE）に対して0 Vであり、酸

素発生過電圧は+1.2 Vであるため、熱力学の窓の広さは1.2 Vとなる。電解液の条件にもよるが、この熱力学の窓は、例えば白金電極を用いた場合は1.6～2.2 V、グラッシーカーボン電極を用いた場合は約2.8 Vであるのに対して、ダイヤモンド電極の場合は3.2～3.5 Vである。この広い熱力学の窓は、酸素と水素を発生させるのには不向きな電極であることを意味するが、その他の反応が電極で進行しうることになる。例えば、このダイヤモンド電極を排水処理に用いた場合は、排水の化学的酸素要求量(COD)を高効率で除去できることが知られている(特許文献1参照)。これは、ダイヤモンド電極の表面に多くのOHラジカルが発生し、このOHラジカルがCOD成分を炭酸ガス等までに無機化するメカニズムが関与しているものと考えられている(特許文献2参照)。このOHラジカルが電極表面で多く発生するため、ダイヤモンド電極を用いた飲料用、プール用、冷却棟用など水の殺菌方法が開発されつつある。

さらにダイヤモンドの特異的な電気化学特性として、バックグラウンド電流(残容電流)が他の電極と比較すると非常に低い点が挙げられる。バックグラウンド電流が低く、熱力学の窓が広いため、ダイヤモンドは水溶液中に含まれている金属、生態系物質の微量センサー用電極としての用途が期待されている。

ところで、基材にダイヤモンドを成膜してダイヤモンド電極を製造する方法としては、ケミカルベーパーデポジション(CVD)が用いられ、現在主にホットフィラメントCVDとマイクロ波プラズマCVDの二種類の方法が用いられている。これらの方法は、双方とも高圧をかけない減圧下での人工ダイヤモンドの合成法である。

マイクロ波プラズマCVDでは、水素雰囲気下で数百ppmから数%のメタン、アセトン、その他ダイヤモンドの炭素原となる有機物気体に2.4 GHz程度のマイクロ波を照射してプラズマを発生させる。発生するプラズマ近傍に600～1000℃の温度に維持した基板をおくと、この基板上にダイヤモンド膜が成長する。ダイヤモンド膜に導電性を持たせるために、水素雰囲気下にメタンガス以外に例えばジボラン、酸化硼素等の硼素源を混在させると、p型の半導体ダイヤモンド膜が成長する。マイクロ波プラズマCVDにより、主にシリコンウエハー基板にダイヤモンドが成膜されており、センサー等の用途開発が期待されている。なお、

シリコンとダイヤモンドは同じ第Ⅳ族の元素であるため、結晶構造も近いためダイヤモンド膜のシリコン基板への密着性が良好であるとされている。シリコン上にダイヤモンドを成膜すると、非常に薄いシリコンカーバイドの中間層（インターレイヤー）が自然に生成され、このインターレイヤーによりダイヤモンド膜がシリコンウエハー基板に密着されることとなる。このマイクロ波プラズマCVDで生成するダイヤモンド膜は、比較的安定であり高品質なものであることが知られている（特許文献3参照）。

一方、ホットフィラメントCVDでは、炭素源として、メタン、エタン、プロパン、ブタン、不飽和炭化水素等の一種以上炭化水素、エタノール等のアルコール類、またはアセトン等のケトン類が、数%含まれている水素ガス雰囲気下で、タングステン、タンタルまたはルテニウム等のフィラメントを約2000℃までに加熱すると、フィラメント近傍に設置してある基板にダイヤモンド膜が成長する。この基板の上に長いフィラメントを配置する事によって、大面積のダイヤモンド膜を製造することが可能となる。例えば、1m<sup>2</sup>の基板を成膜する場合、成膜チャンバーに挿入されている基板の上に、長さ1mのフィラメントを5cm間隔で20本設置すればよい。マイクロ波プラズマCVDと同様に、硼素源をメタン等とともに供給すると、p型の半導体がダイヤモンド膜が成長する。この時の基板温度は、約800℃に維持される。ホットフィラメントCVDは、このような大面積成膜が可能のため、サイズの制限がない金属基板へ成膜する技術が開発されている（特許文献4参照）。

（特許文献1） 特開平7-299467号公報

（特許文献2） 特開2000-254650号公報

（特許文献3） 特開平10-167888号公報

（特許文献4） 特開平9-124395号公報

（非特許文献1） 大串秀世、「未来材料」、2002年、第2巻、第10号、  
p. 6-13

## 発明の開示

（発明が解決しようとする課題）

しかし、ダイヤモンド電極に用いられているシリコン基材は、シリコンウエハーを用いたものが多く、その表面積はきわめて小さいものであった。即ち、現在市販されているシリコンウエハーの主流サイズは直径が8インチ（200mm）であり、最も大きなシリコンウエハーサイズでも、直径が300mmである。従って、シリコンを基材とする大きな表面積を有するダイヤモンド電極を製造することには、限界があった。さらに、マイクロ波プラズマCVDを用いた場合は、数センチ角の小さな基板には問題なくダイヤモンドを成膜できるが、大型サイズの基板、例えばメートル角の基板となると、基板全面にダイヤモンド膜を形成させるのは非常に困難であるのが現状である。即ち、この大面積化の難しさは、このようなメートル角サイズの基板全面をカバーするプラズマを発生する技術的な難しさに起因している。

さらに、これらシリコンウエハーの厚さは通常約725 $\mu$ m以上であるため、面積の大きな導電性支持基材にダイヤモンドで成膜したシリコンウエハーを接合させて大面積の電極を作製しようとしても、シリコンウエハーの可撓性が少ないため接合が容易でなく、また、シリコンウエハーの導電性もその厚みのために低くなるを得ず、電極として用いることには問題があった。

また、基板に単結晶ダイヤモンドを用いれば、マイクロ波プラズマCVDではホモエピタキシャル構造のダイヤモンドの成長が可能であるが、シリコンウエハー上に造られているダイヤモンド膜は、ほとんどの場合多結晶ダイヤモンド膜であった。

一方、上述したように、ホットフィラメントCVDではサイズの制限がない金属基板へ成膜する技術が開発され、金属基板としては、タンタル、ニオブ、タングステンが用いられている。

しかし、これらの基板金属の結晶構造は、ダイヤモンドのエピタキシャル結晶構造とは完全に異なるものである。従ってこの金属基板にダイヤモンドを密着させるのには、金属とダイヤモンドを接合する強固なインターレイヤー（中間層）が必須である。例えば、金属板であるニオブにダイヤモンドを成膜する場合、ニオブカーバイドのインターレイヤーを造る必要があるが、このニオブカーバイドの層は、シリコンカーバイドのように容易に形成されないため、ダイヤモンド成膜を

開始する前に、別途ニオブカーバイド層を成膜するステップを設ける必要がある。このような金属カーバイドの成膜条件は、基板金属の前処理、成膜温度、ガス組成条件によって大きく影響され、操作条件が複雑であり、各操作因子が形成される金属カーバイドに与える影響は、まだ完全に明らかになっていないのが現状である。

5   そして、金属カーバイド層の状態によって成膜させるダイヤモンド層の品質、特に安定性（耐久性）が大きく影響されるという問題があった。また、金属カーバイド層に直接ホットフィラメントCVDでダイヤモンドを成膜し始めても、結晶化が遅いため、通常は種結晶としてダイヤモンド微粉末を金属カーバイド層に埋め込む必要があった。

10       さらに、例えば、ニオブ基材のダイヤモンド電極を製造する場合は、最終的な電極と同じ形状にした導電性支持基材を準備し、この上にダイヤモンド膜を直接成膜していた。この成膜は800℃以上の高温で行われるため、導電性支持基材に熱ひずみ等が起こり、設計どおりの電極が得られないという問題があった。そして、電極が3次元的なものであると、この熱による変形がさらに顕著なものとなる。

15       さらに、従来のダイヤモンド電極の製造方法は、基本的にはバッチ式である。即ち、シリコンウェハーまたは金属母材を1ロットごとCVD装置に搬入し、CVD装置の減圧、昇温、成膜、降温、昇圧等を繰り返し、その製造方法に多大にエネルギーのロスがあった。そのため、これらの課題が特にダイヤモンド電極の量産化を妨げ、ダイヤモンド電極が普及しない理由の一つとなっていた。

20       本発明は、これらの問題点を解決するためになされたものであり、その目的は、工業的に利用可能なダイヤモンド電極およびこのダイヤモンド電極に用いるダイヤモンド成膜シリコンを提供することである。

（課題を解決するための手段）

25       本発明者らは、一定の厚さのシリコン基材に導電性ダイヤモンドを成膜したシリコンを用いることにより、上記課題を解決することを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、厚さが500μm以下のシリコン基材の少なくとも1部を導電性ダイヤモンドで成膜したダイヤモンド成膜シリコンである。

また、本発明は、導電性支持基材と上記ダイヤモンド成膜シリコンとを備

えたことを特徴とする電極である。

#### 図面の簡単な説明

図 1 は、本発明のダイヤモンド成膜シリコンの構造を示す図である。

5 図 2 は、本発明の電極を示す図である。

図 3 は、本発明の電極を示す図である。

図 4 は、本発明の電極を示す図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

10 本発明に用いるシリコン基材としては、厚さが 500  $\mu\text{m}$  以下のものであれば特に制限はない。例えば、シリコンウエハーを作製するときに用いられるシリコンインゴットをスライスして、厚さが 500  $\mu\text{m}$  以下のシリコン基材としたものを用いることができる。なお、シリコンインゴットをスライスする場合は、キリし  
15 る部分の無駄が生じるため、板状結晶成長法により 500  $\mu\text{m}$  以下のシリコン基材を製造したものを用いることがより好ましい。ここで、板状結晶成長法とは、板状のシリコン基材を得る方法を意味し、厚さが 500  $\mu\text{m}$  以下のシリコン基材を得られるものであれば特に制限はない。

また、本発明に用いるシリコン基材の厚さの下限は、特に制限はないが、取り扱いやすさの観点から、0.1  $\mu\text{m}$  以上のものが好ましい。即ち、本発明に用  
20 いるシリコン基材の厚さとしては、好ましくは 0.1 ~ 500  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは 10 ~ 300  $\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは 50 ~ 200  $\mu\text{m}$  である。なお、厚さが 500  $\mu\text{m}$  を超えると電気抵抗が高くなり、電極に用いた場合は不利となる。また、500  $\mu\text{m}$  を超えると可撓性が少なくなるため、壊れやすく、さらに高電流密度で使用した場合に発生する熱による熱膨張を吸収できずに、割れやすくなるという問  
25 題がある。

また、本発明に用いるシリコン基材は、単結晶、多結晶またはアモルファスのいずれであってもよいが、ダイヤモンド膜が成膜しやすく、密着性が優れるという観点から単結晶が好ましい。

図 1 に、本発明のダイヤモンド成膜シリコンの実施形態の一例を示す。ダ



イヤモンド成膜シリコンは、シリコン基材 70 a が、導電性ダイヤモンド層 70 b で成膜されている。図 1 a では、幅が 100 mm、長さが 1 m のダイヤモンド成膜シリコンの例を示すが、これらの幅や長さをより大きく、またより小さくもできる。また、図 1 b に示すように本発明のダイヤモンド製膜シリコンは、薄いため可撓性  
5 があり、後述する大きな電極の組立も容易に行うことができる。

次に、本発明の電極について説明する。本発明の電極は、導電性支持基材とダイヤモンド成膜シリコンとを備えたものである。本発明に用いる導電性支持基材は、導電性を有し、ダイヤモンド成膜シリコンを支持できるものであれば特に制限はない。即ち、導電性支持基材は、シリコン基材に成膜されたダイヤモンドに電  
10 流を供給する働きを有するとともに、ダイヤモンド成膜シリコンの機械的補強材となり、ダイヤモンド成膜シリコンが破損するのを防止する働きを有する。また、導電性支持基材は、目的とする電極の用途、電解反応、装置構造、装置デザイン等にあわせて、その材質、形状等を適宜選択することができ、電極設計、装置設計の自由度を高めることが可能となる。

15 導電性支持基材の例としては、チタン、ニッケル、タンタル、銅、アルミニウム、ニオブ、鉄等の金属；カーボン等の炭素材料；ステンレス、カーボンスチール、真鍮、インコネル、モネル、ハステロイ等の各種合金を挙げることができる。これらの金属、炭素材料、合金に、白金、イリジウム、ルテニウム、金、銀等の貴金属をメッキしたもの、またはこれらの金属酸化物、混合金属酸化物を焼成等で  
20 コーティングしたものをを用いてもよい。これらの導電性支持基材は、支持基材の種類によって、表面処理、クリーニング等の前処理を行うことが好ましい。導電性支持基材として例えばチタンを用いる場合は、このチタン表面を酸、アルカリまたはブラスト等で予め表面を粗すことが好ましい。これらの表面処理を行い、ついで純水等でクリーニングして次工程であるダイヤモンド成膜シリコンとの溶着、接着を行  
25 うことが好ましい。また、この導電性支持基材と溶着、接着されるダイヤモンド成膜シリコンの裏面、すなわちダイヤモンド層が成膜されていないシリコン基材面も予め処理することが好ましい。このダイヤモンド成膜シリコンの裏面も、シリコンカーバイドのサンドペーパーやグラインダー等で粗してもよい。これらの表面処理を行うことでダイヤモンド成膜シリコンと導電性支持基材の密着性および／または

電気導電性が改良される。

- ダイヤモンド成膜シリコンと導電性支持基材の溶着、接着には、各種方法を用いことができる。銅、アルミ、インジウム等の低融点金属または合金を用いて、はんだ付けを行ってもよい。また、はんだ付け以外に熱間静水プレス（HIP）、
- 5 熱拡散接合等のより強力な接着、溶着法を用いてもよい。また金、白金、銀のパウダーをシクロヘキサン等の有機溶媒に溶かし、これをプリント印刷で導電性支持基材またはダイヤモンド成膜シリコンの裏面にプリント印刷し、400～600℃の還元雰囲気下で焼成溶着してもよい。また、金、白金、銀、銅のペーストを同じくプリント印刷等を行い、100℃～1000℃還元雰囲気下で焼成してダイヤモンド成膜シリコンと導電性支持基材を溶着させてもよい。さらにより低温で接着できる金、白金、銀、銅が含まれている導電性のエポキシ樹脂を用いて、導電性支持基材とダイヤモンド成膜シリコンを接着してもよい。また、より簡単な方法としては、導電性のカーボン、銅等の両面テープを用いて接着してもよい。なお、銅、アルミ、インジウム等の低融点金属または合金；金、白金、銀、銅が含まれている導電性のエポキシ樹脂；導電性のカーボン、銅等の両面テープは、本発明に用いる導電性接
- 10 合材料を構成するものである。

- 導電性支持基材とダイヤモンド成膜シリコンは必ずしも全面において接着、溶着されている必要性はない。なお少なくとも1カ所は接着または、溶着されていることが好ましい。局所的な点接着でもよく、適切な幅、間隔の線で接着、溶着されていてもよい。また、導電性支持基材の少なくとも1つの面とダイヤモンド成膜シリコンが接着、溶着されていてもよい。
- 20

- 本発明の電極に用いるダイヤモンド成膜シリコンは、可撓性があるため、例えば円筒状の導電性支持基材にも貼り付けることができ、3次元形状の電極も製造可能となる。また、本発明の電極は、後述するように大きな面積の電極のみではなく、例えばセンサー用の微小な電極にも用いることができる。微小な電極を製造する場合は、ダイヤモンド成膜シリコンをダイヤモンドカッター等で切断して導電性支持基材に接合することにより、例えば電極部が1mm角で厚さが100μmの電気化学センサーを容易に製造することが可能となる。
- 25

図2に、本発明の電極の例を示す。図2は、水の殺菌処理に用いることが

できる電極の例である。この例では、電極はダイヤモンド成膜シリコン 7 3 が接着、溶着されている導電性支持基材 7 2、絶縁耐材料で製作されているガスケット 7 4 および対極となる電極 7 5 で構成されおり、ネジ止めでフィルタプレス方式の電解層を形成している。ここでは、ダイヤモンド成膜シリコンは陽極として作用し、

5    ガスケット 7 4 は対極とのスペーサーとしても作用する。対極は陰極として作用するため、同じダイヤモンド成膜シリコンと導電性支持基材で構成されていてもよく、また例えばステンレス、チタン板のような耐食性がより低いものでもよい。ガスケット 7 4 に空洞部分があり、この空洞部分をライン 7 9 から挿入された処理対象となる被処理水がアップフローでながれ、陰極で発生する水素を同伴しながらライン

10   7 8 から排出される。ダイヤモンド膜の表面で OH ラジカルが発生し、またはダイヤモンド膜の表面で被処理水に含まれている塩素イオンが次亜塩素酸に変換され、これらの OH ラジカルまたは次亜塩素酸の効果で被処理水は殺菌される。ガスケット 7 4 の空洞部分の幅および長さは、ダイヤモンド成膜シリコンの幅より約 5 ~ 40 mm 小さくしておくことが好ましい。このようにしておくことによって、導電性

15   支持基材が直接被処理水と接液しなくなる。被処理水と導電性支持基材が接液すると、導電性支持基材の腐食等が起こる可能性がある。ガスケット 7 4 の材料としては、シリコンゴム、天然ゴム等の各種ゴム類またはテフロン（登録商標）、軟質塩ビ等の比較的やわらかいプラスチックを用いることができるが、好ましくはフッ素系ゴムが用いられる。電極間の距離は、特に限定されないが、実用的な観点からは、

20   1 mm ~ 40 mm である。

図 3 に、本発明の電極をバイポーラ電極（副極電極）形式の電解層に用いた例を示す。このバイポーラ形式の電解層は、電極およびガスケットの数を増やしていくことで、被処理水流量の増加に対応できるものである。図 3 に示すものは、電解層中央に設置されている導電性支持材 7 2 b の両面に、それぞれダイヤモンド

25   成膜シリコン 7 3 b および 7 3 c が接着されている 2 パーティション式のバイポーラ形式の電解層である。その他の構成は、図 2 と同様である。導電性支持基材の両面にダイヤモンド成膜シリコンを「貼り付ける」ことによって、ダイヤモンド成膜シリコン 7 3 b は陰極、7 3 c は陽極となる。このように本発明の電極を用いてバイポーラ形式の電解セルが容易に製作でき、コンパクトな電極が提供される。な

お、図2および図3の電極の間にイオン交換体を挟むことにより、隔膜式の電解層が製作できることとなる。

図4に、一枚の導電性支持基材72に複数のダイヤモンド成膜シリコン73を貼り付けた電極の例を示す。これにより、本発明のダイヤモンド成膜シリコンを用いて、より幅の広い電極も製造できることとなる。ダイヤモンド成膜シリコン73と導電性支持基材72は、前述した焼成等で溶着される。ここでダイヤモンド成膜シリコン73が貼られていない部分、すなわち電極の外縁部またはダイヤモンド成膜シリコン73とダイヤモンド成膜シリコン73との間においては、導電性支持基材72が露出する。このような場合は、この露出した部分を耐食性のあるプラスチックポリマー類で被服または充填することが好ましい。被服材または充填材としては、各種プラスチックポリマーが使用できるが、フッ素樹脂が好ましく使用される。ここでフッ素樹脂を用いて導電性支持基材露出部分の被服方法の一例を説明するが、本発明ではこの方法に限定されるものではなく他の方法を用いてもよい。

図4に示す導電性支持基材が挿入できる溶融バスを準備し、溶融バスにフッ素樹脂を挿入し250℃から450℃に加熱する。フッ素樹脂の融点は種類によって異なるが所定の温度に到達するとフッ素樹脂が溶融し、液状化する。このフッ素樹脂が液状化しているバスにダイヤモンド成膜シリコン73が貼られた導電性支持基材72を挿入し、どぶ付け被覆を行う。導電性支持基材72の片面のみにダイヤモンド成膜シリコン73が張られていて、その裏面にフッ素樹脂被覆を行いたくない場合は、アルミ箔、銅箔等の薄い金属でマスキングしておくことが好ましい。溶融バスから取り出された導電性支持基材72には、全面にフッ素樹脂が被覆されている状態となる。導電性支持基材72は、プラスト等で表面処理がされているため、フッ素樹脂の密着性は良好である。逆にダイヤモンド成膜シリコン73の部分は、ダイヤモンドの結晶構造の特性により密着度は弱く、容易にはがれる。ダイヤモンド成膜シリコン73の若干内側に添ってカッターナイフ等でフッ素被服樹脂を切り取ると、ダイヤモンド成膜部分のフッ素樹脂コートのみをはがせる。このようにダイヤモンド成膜シリコン部分の表面のみが露出され、他の導電性支持基材部分は電解反応に対してイナートな電極を製造することができる。これにより、ダイヤモンドの特徴を生かした大面積の電極が、安価および効率的に製造可能となる。

(発明の効果)

本発明のダイヤモンド成膜シリコンを用いることにより、大面積の電極あるいは3次元形状の電極を得ることができる。

## 請求の範囲

1. 厚さが500 $\mu$ m以下のシリコン基材の少なくとも1部を導電性ダイヤモンドで成膜したダイヤモンド成膜シリコン。
- 5 2. 導電性支持基材と、請求の範囲第1項に記載のダイヤモンド成膜シリコンとを備えたことを特徴とする電極。
3. 導電性支持基材の少なくとも1カ所とダイヤモンド成膜シリコンが接合されていることを特徴とする請求の範囲第2項に記載の電極。
4. 導電性支持基材の少なくとも1つの面とダイヤモンド成膜シリコンが接合さ
- 10 れていることを特徴とする請求の範囲第2項に記載の電極。
5. 導電性支持基材とダイヤモンド成膜シリコンが、導電性接合材料により接合されていることを特徴とする請求の範囲第3項または第4項に記載の電極。
6. 接合が、溶着または接着によるものである請求の範囲第3項ないし第5項のいずれかに記載の電極。

1 / 4

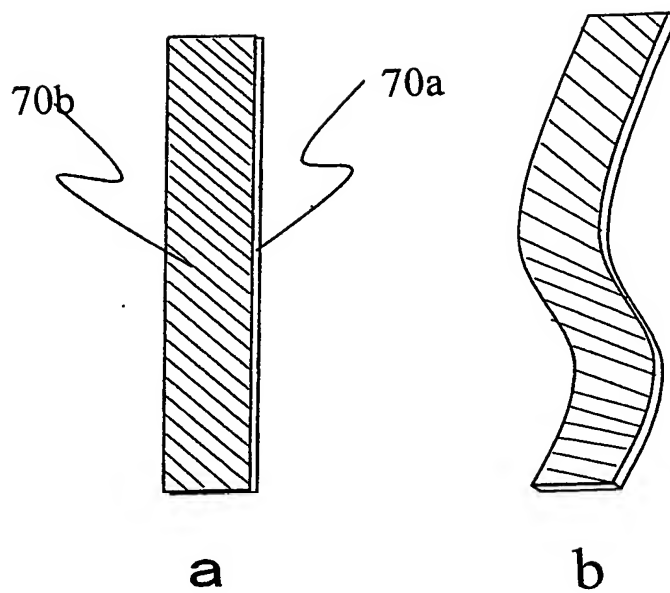


図 1

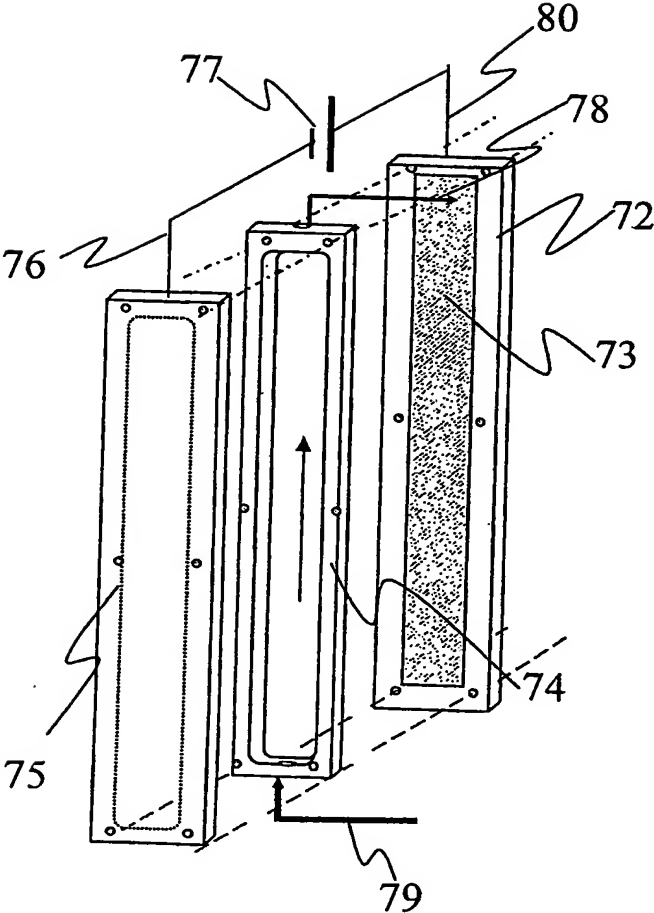


図 2



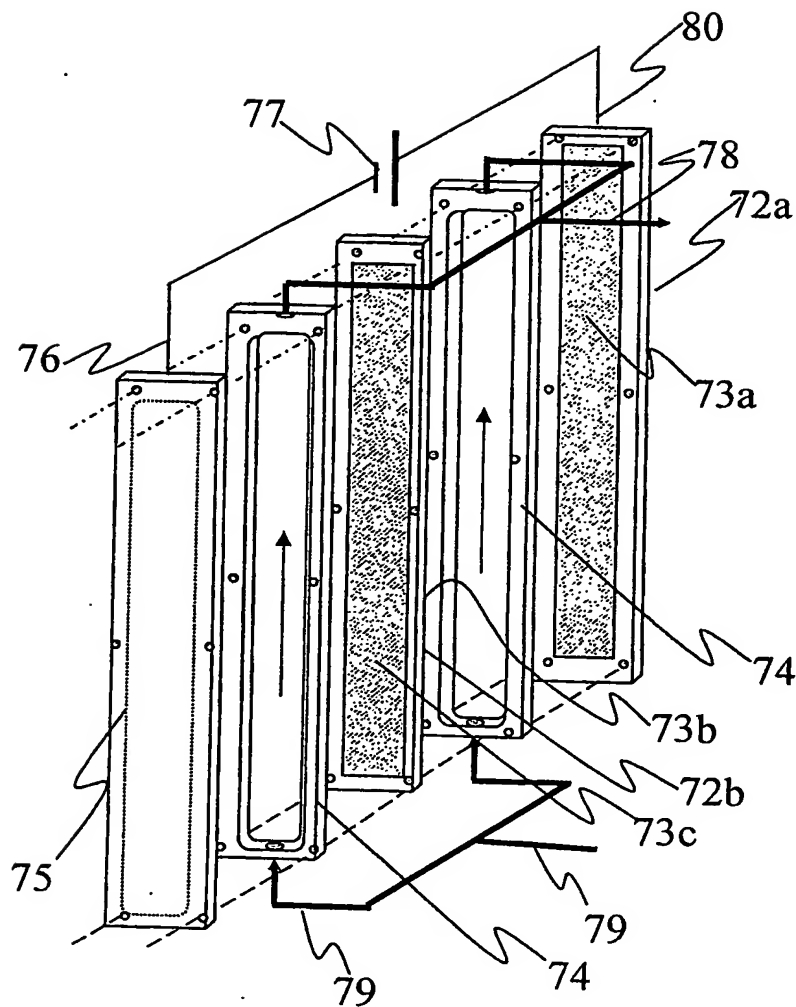


図 3

4 / 4

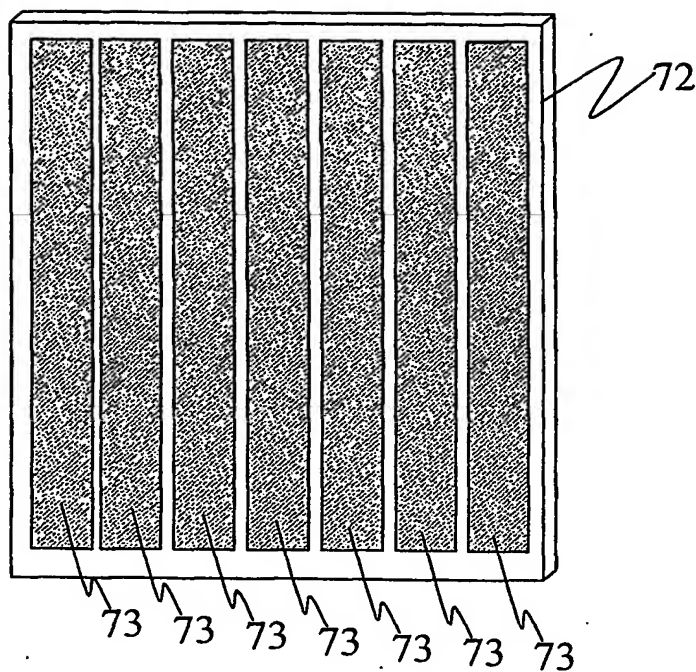


図 4

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16553

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C30B29/04, C30B29/06, C23C16/27

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C30B29/04, C30B29/06, C23C16/27

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS ONLINE, WPI, JSTPlus (JOIS)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	EP 617147 A2 (CANON KABUSHIKI KAISHA), 28 September, 1994 (28.09.94), Page 4, line 54 to page 6, line 58 & JP 6-279185 A & US 5607560 A	1 2-6
Y	EP 659691 A1 (EASTMAN KODAK CO.), 28 June, 1995 (28.06.95), Claims 1 to 22 & JP 7-299467 A & US 5399247 A	2-6
A	US 5993919 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES LTD.), 30 November, 1999 (30.11.99), & JP 10-167888 A & EP 846792 A1	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
23 February, 2004 (23.02.04)

Date of mailing of the international search report  
09 March, 2004 (09.03.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C30B29/04, C30B29/06, C23C16/27

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C30B29/04, C30B29/06, C23C16/27

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE, WPI, JSTPlus(JOIS)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	EP 617147 A2 (CANON KABUSHIKI KAISHA) 1994. 09. 28 第4頁第54行-第6頁第58行 & JP 6-279185 A & US 5607560 A	1 2-6
Y	EP 659691 A1 (EASTMAN KODAK COMPANY) 1995. 06. 28 請求項1-22 & JP 7-299467 A & US 5399247 A	2-6
A	US 5993919 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES LTD.) 1999. 11. 30 & JP 10-167888 A & EP 846792 A1	1-6

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

23. 02. 2004

国際調査報告の発送日

09. 3. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

横山 敏志

4G

2927

電話番号 03-3581-1101 内線 3416